

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-106064

(43)Date of publication of application : 19.04.1994

(51)Int.Cl.

B01J 29/06

(21)Application number : 04-284010

(71)Applicant : COSMO OIL CO LTD
COSMO SOGO KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 29.09.1992

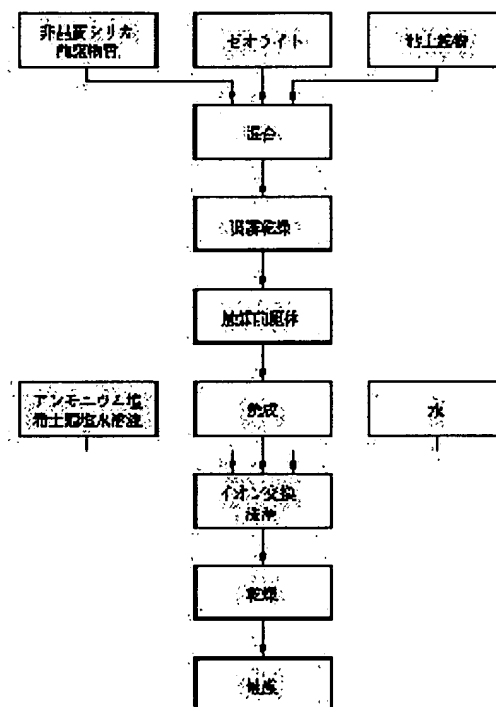
(72)Inventor : TANNO MASAKI
OI MITSURU

(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR CATALYTIC CRACKING

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the desorption of an active component, to improve the catalytic cracking activity of hydrocarbon oil and to provide the catalyst which can produce high-quality gasoline by mixing zeolite, an amorphous silica precursor and clay ore to prepare an aq. slurry and forming this slurry into particles, then calcining the particles and further subjecting the particles to an ion exchange treatment.

CONSTITUTION: The raw materials of the soln. of the amorphous silica precursor, the zeolite and the clay ore are first mixed in a mixing container to prepare the uniform aq. slurry. The mixed amorphous silica precursor/zeolite/clay ore slurry is thereafter sprayed and dried. The slurry mixture is then made into microspherical solid composite consisting of the zeolite and clay particles bonded by the amorphous silica. Further, the resulted particle are subjected to the ion exchange then to washing, by which an excess alkali metal and soluble impurities are removed; thereafter, the particles are dried.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-106064

(43)公開日 平成6年(1994)4月19日

(51)Int.Cl.⁵

B01J 29/06

識別記号

X 9343-4G

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全9頁)

(21)出願番号 特願平4-284010

(22)出願日 平成4年(1992)9月29日

(71)出願人 000105567

コスモ石油株式会社

東京都港区芝浦1丁目1番1号

(71)出願人 000130189

株式会社コスモ総合研究所

東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72)発明者 丹野 正樹

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ

スモ総合研究所研究開発センター内

(72)発明者 大井 満

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ

スモ総合研究所研究開発センター内

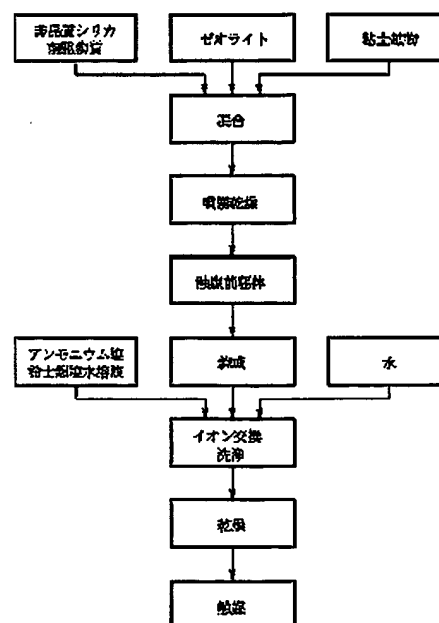
(74)代理人 弁理士 久保田 千賀志 (外1名)

(54)【発明の名称】 接触分解用触媒の製造方法

(57)【要約】

【目的】 活性成分の離脱を防止することにより、炭化水素油の接触分解に使用して高い活性を示すとともに、水素・コーク選択性に優れ(水素やコークの生成を効果的に抑制し得)、かつオレフィン含有量の少ないガソリンを製造することのできる触媒を製造する方法を提供する。

【構成】 ゼオライト、非晶質シリカ前駆物質、粘土鉱物を混合して水性スラリーを得、その水性スラリーを粒子に成型し、該粒子を焼成した後、イオン交換処理する。



(2)

特開平6-106064

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】ゼオライト、非晶質シリカ前駆物質、粘土鉱物を混合して水性スラリーを得、その水性スラリーを粒子に成型し、該粒子を焼成した後、イオン交換処理することを特徴とする接触分解用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化水素油の接触分解用触媒の製造方法に関し、さらに詳細には、炭化水素油の接触分解に使用して高い活性があり、水素・コーク選択性に優れ（すなわち、水素やコークの生成を効果的に抑制し得）、かつオレフィン含有量の少ないガソリンを製造することのできる触媒の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】石油精製における接触分解プロセスの役割は、炭化水素油を触媒と接触させて分解し、分解ガソリンを収率よく製造することにある。その際、原料油としては、従来の減圧軽油（VGO）のみならず、常圧蒸留残渣油や減圧蒸留残渣油（以下、残渣油という）をも原料油の一部ないしは全部として用いている。このような残渣油を原料油として用いる場合、VGO単独の場合よりも分解率が悪く、分解率を良好にするためには、反応温度を上げるなどの運転条件を過酷にする方法や、分解活性の高い触媒を使用するといった方法が採られる。

【0003】しかし、運転条件を過酷にする方法では、装置の設計上の制約を受けるため、限度がある。このような状況下において、高い分解活性を有する触媒が要求されてきている。

【0004】ところで、残渣油中には、金属分、例えばニッケルやバナジウムといった触媒毒となるような成分が、VGO中よりも多く含まれ、これらの成分が反応中に触媒上に蓄積され、触媒活性の低下を余儀無くしている。これにより、例えばガソリンの生産が減少するといったように、分解プロセスに悪影響を与える。

【0005】また、反応によって生成したコークは、再生塔において燃焼除去されるが、残渣油を処理した場合、コーク生成が多くなり、これにともない再生塔の温度が高くなり、触媒活性の低下をもたらす。

【0006】このような活性低下を防ぐ方法として、触媒の金属分に対する抵抗を高める方法（耐メタル性の向上）、あるいは熱に対する安定性を高める方法（水熱安定性の向上）などが提案されている。例えば、特開平2-277548号公報には、バイセライトやエータアルミナを含有する触媒、特開平4-59616号公報には、水熱安定性に優れた結晶性アルミノケイ酸塩を用いる触媒、についての記載がなされている。

【0007】上述した炭化水素油の接触分解用触媒は、一般的には、無機酸化物マトリックス中にゼオライトが

分散されたものであり、これは、ゼオライト、粘土鉱物および適当な結合剤、例えば、シリカ-アルミナヒドロゲル、シリカゾルまたはアルミナゾルの水性スラリーを、噴霧乾燥することにより製造される。

【0008】この製造方法としては、水性スラリーを噴霧乾燥して触媒前駆体を得た後、直ちにイオン交換、洗浄するのが代表的であることが、Cat. Rev. Sci. and Eng., 31(3), 215-354 (1989)に記載されている。これとは異なった製造方法として、米国特許第3425956号明細書には、洗浄後の触媒を焼成する例の記載があり、特開平1-266853号公報には、耐摩耗性の高い触媒を製造する目的で、結合剤としてアルミニウムクロロヒドロールを用い、噴霧乾燥して得られた触媒複合体を、洗浄することなく、焼成する方法が、さらに特開平1-111446号公報には、マトリックスがアルミナ-マグネシアである場合に、噴霧乾燥後、洗浄工程を経ずに、焼成する方法が、それぞれ記載されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、アルミナのような酸化物を含有させた触媒や、マトリックスとしてアルミナやアルミナ-マグネシアなどを使用した触媒を用いて、残渣油を含んだ原料油を接触分解した場合は、活性の向上は図れるものの、水素・コークの生成量が増加し、しかも望ましい液状製品の収率が減少するのみならず、装置の運転を困難にするといった問題が生じる。さらに、製品ガソリンの品質面に関しても、オレフィン含有量が増加し、品質の低下を余儀無くされる。

【0010】また、噴霧乾燥後、直ちにイオン交換、洗浄工程を行った場合には、触媒中から活性成分が脱離してしまい、望まれる分解活性が得られないこともある。

【0011】本発明は、炭化水素油、特に残渣油を含有する炭化水素油の接触分解において、分解活性が高く、製品ガソリン中のオレフィン分が少なく、しかも水素やコークの生成を抑制し得る接触分解用触媒の製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討を行った結果、ゼオライト、粘土鉱物、およびこれらの結合剤として作用する非晶質シリカ前駆物質からなる混合水性スラリーを噴霧乾燥して得られる触媒前駆体である微小球体を、イオン交換処理を行う前に、焼成しておき、焼成後にイオン交換処理して製造した触媒は、活性成分の脱離が抑えられており、炭化水素油、特に残渣油を含有する炭化水素油の接触分解において、高い分解活性を示すのみならず、ガソリン中のオレフィン分を減少させ、しかも水素やコークの生成を抑制することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち本発明は、ゼオライト、非晶質シ

(3)

特開平6-106064

3

リカ前駆物質、粘土鉱物を混合して水性スラリーを得、その水性スラリーを粒子に成型し、該粒子を焼成した後、イオン交換処理することを特徴とする触媒の製造方法を要旨とする。

【0014】本発明による触媒の製造方法の概略フローを図1に示す。この図に示すとおり、非晶質シリカ前駆物質（溶液）、ゼオライトおよび粘土鉱物の原料を、先ず、混合容器内で混合して均一な水性スラリーを得る。次いで、この混合された非晶質シリカ前駆物質／ゼオライト／粘土鉱物スラリーを噴霧乾燥する。

【0015】これによって、上記の混合スラリーは、非晶質シリカによって結合されたゼオライトおよび粘土粒子からなる微小球状の固体複合体になる。この微小球体がいわゆる触媒前駆体である。

【0016】この触媒前駆体を焼成し、得られた粒子を公知の方法でイオン交換し、引き続き洗浄し、原料から持ち込まれる過剰のアルカリ金属や可溶性の不純物などを除去する。この後、触媒を乾燥する。

【0017】このようなフローからなる本発明において、非晶質シリカ前駆物質としては、例えば、番水ガラス水溶液と硫酸水溶液を反応させて得られるシリカヒドロゲルあるいはシリカヒドロゾルなどが好ましく使用できる。あるいは、容易に入手可能な市販品のシリカゾルを用いることもできる。

【0018】また、ゼオライトとしては、天然のものでも合成されたものでも使用でき、その例としては、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、安定化Y型ゼオライト、超安定化Y型ゼオライトなどのフォーゼサイト型ゼオライト、チャバサイト型ゼオライト、モルデナイト型ゼオライト、ZSM-5などのペンタシル型ゼオライトなどがあるが、特に骨格外のアルミニウムを有するゼオライトを用いると効果は顕著に現れる。もちろん、ゼオライトはH型である必要はなく、希土類金属およびその他の金属でイオン交換されていても一向に構わない。これらのゼオライトを、単独もしくは混合して用いることができる。上記の非晶質シリカ前駆物質に加えるこれらゼオライトの状態は、粉末状態、スラリー状態のいずれであってもよい。

【0019】さらに、粘土鉱物としては、モンモリロナイト、カオリン、ハロイサイト、ベントナイト、アタパルサイト、ボーキサイトなどを用いることができる。粘土鉱物も、ゼオライトと同様に、非晶質シリカ前駆物質に加える状態は、どのような状態であってもよい。

【0020】これら非晶質シリカ前駆物質／ゼオライト／粘土鉱物の混合割合は、触媒乾燥基準で、ゼオライトが約5～60重量%、好ましくは約10～50重量%、粘土鉱物が約10～70重量%、好ましくは約20～60重量%、非晶質シリカが約10～50重量%、好ましくは約15～40重量%の範囲に入るような割合とすればよい。

4

【0021】ゼオライトの量が下限値未満であると、所期の分解活性が得られず、逆に上限値を超えると、相対的に非晶質シリカや粘土鉱物の量が少なくなりすぎて、次のような好ましくない現象が生じる。結合剤である非晶質シリカの量が少なくなりすぎると、触媒の強度が低下し、触媒の飛散、生成油中への混入などの好ましくない現象が生じ、装置の運転を困難にする。粘土鉱物の量が少なくなりすぎると、触媒強度が低下するのみならず、触媒のかさ密度が小さくなり、やはり装置の運転において好ましくない結果を生じる。

【0022】上記の3成分を混合してなる水性スラリー中の固形分の割合は、約5～60重量%、好ましくは約10～50重量%が適している。固形分の割合が少なすぎると、すなわち水分が多すぎると、蒸発させる水分量が多くなり、噴霧乾燥工程に支障きたし、また固形分の割合が多すぎると、水性スラリーの粘度が高くなり、スラリーの移送が困難となる。

【0023】噴霧乾燥工程は、噴霧乾燥装置により、約200～400℃のガス入口温度、および約100～200℃のガス出口温度で行う。噴霧乾燥工程中に、水性スラリーは微小球体となり、この粒子の水分含有量は、約10～30重量%に減少する。また、この微小球体は、約20～150μmの粒子径を有している。

【0024】焼成工程は、この微小球体（触媒前駆体）に対して行われるものであり、約300～800℃、好ましくは約450～700℃で、約10分～5時間、好ましくは約30分～3時間焼成する。温度は、低すぎると焼成効果が現れないし、高すぎても焼成効果はそれほど上昇しない。時間は、短すぎると所期の焼成効果は得られず、長すぎるとゼオライトの結晶構造の崩壊などの問題が起こり、やはり所期の焼成効果は得られない。

【0025】イオン交換工程は、焼成後の触媒前駆体に対して行われる。イオン交換は、硫酸アンモニウム水溶液や、硝酸ランタン水溶液のようなアンモニウム塩や希土類塩の水溶液を用いて行い、この工程によって、触媒前駆体に残存するアルカリ金属を低減させる。アルカリ金属量を、より低いレベルまで下げようとする場合には、多段階のイオン交換を行うこともある。イオン交換に引き続き水で洗浄することによって可溶性不純物の量を低減させる。アルカリ金属、可溶性不純物の量は、触媒乾燥基準でそれぞれ約0.5重量%以下、約1.5重量%以下にまで低減させることが活性を高める上で好ましい。

【0026】イオン交換、水洗に続いて、この触媒前駆体を約100～200℃の温度で乾燥し、水分含有量を約5～25重量%、好ましくは約5～20重量%にする。

【0027】以上のようにして得られる触媒は、炭化水素油の接触分解に際して、通常の反応条件で使用される。

(4)

特開平6-106064

5

6

【0028】なお、前述の焼成工程を行うことなく、噴霧乾燥工程で得られる微小球体（触媒前駆体）を、そのままイオン交換工程と、該工程に引き続く洗浄工程とに付する場合、触媒前駆体中に存在する活性成分である可溶性のアルミニウムが溶出してしまい、本発明が目的としている分解活性が高く、製品ガソリン中のオレフィン分が少なく、水素やコークの生成を抑制する接触分解用触媒を得ることができなくなる。

【0029】

【実施例】

*10

シリカ／アルミナ（モル比）	6.8
単位格子寸法（Å）	24.45
アルカリ金属含有量（重量％）	0.60

【0031】シリカゾル溶液400.0gに水200.0gを加えて混合し、さらに硫酸を滴下した。一方、ゼオライト198.0gに水900.0gを加えて混合し、ゼオライトスラリーを調製した。上記のシリカゾル溶液にカオリン334.2gを加えて混合し、ここに上記のゼオライトスラリーを添加し、さらに混合した。この水性スラリーに水367.8gを加え、硫酸を滴下し、10分間混合した。得られた水性スラリーを、ガス入口温度が210℃で、ガス出口温度が140℃の条件で噴霧乾燥し、触媒前駆体P-1を得た。

【0032】（触媒の調製）触媒前駆体P-1のうち100gを、電気炉中にて500℃で2時間焼成した後、5重量％の硫酸アンモニウム水溶液5リットル（以下、「L」と記す）にてイオン交換し、引き続き蒸留水5Lにて洗浄し、乾燥器中にて110℃で乾燥して、触媒F※

*【触媒の調製例】

実施例1

（触媒前駆体の調製）ゼオライトとしては、表1の物性を有するフォージサイト型ゼオライトを使用した。非晶質シリカ前駆物質としては、シリカ濃度30重量％の市販のシリカゾル溶液を使用した。粘土鉱物としては、カオリンを使用した。

【0030】

【表1】

※-1を得た。この触媒F-1の組成を表4に示す。

【0033】実施例2

（触媒の調製）実施例1で得た触媒前駆体P-1のうち100gを、電気炉中にて500℃で2時間焼成した後、0.1規定の硝酸ランタン水溶液1L中に、80℃にて30分間浸漬し、ろ過するというイオン交換操作を2回繰り返した後、5Lの蒸留水にて洗浄し、乾燥器中にて110℃で乾燥し、触媒F-2を得た。

【0034】実施例3

（触媒前駆体の調製）実施例1で用いたゼオライトに代えて、表2の物性を有するゼオライトを用いた以外は、実施例1と同様にして、触媒前駆体P-2を得た。

【0035】

【表2】

シリカ／アルミナ（モル比）	6.3
単位格子寸法（Å）	24.39
アルカリ金属含有量（重量％）	0.38

【0036】（触媒の調製）実施例1の触媒前駆体P-1に代えて、触媒前駆体P-2を用いた以外は、実施例1と同様にして、触媒F-3を得た。この触媒F-3の組成を表4に示す。

【0037】実施例4

（触媒の調製）実施例1の触媒前駆体P-1に代えて、触媒前駆体P-2を用い、電気炉中での焼成温度を600℃とした以外は、実施例1と同様にして、触媒F-4を得た。この触媒F-4の組成を表4に示す。

【0038】実施例5

（触媒の調製）実施例2で用いた触媒前駆体P-1に代えて、触媒前駆体P-2を用いた以外は、実施例2と同様にして、触媒F-5を得た。

【0039】実施例6

（触媒前駆体の調製）実施例1で用いたゼオライトに代えて、表3の物性を有するゼオライトを用いた以外は、実施例1と同様にして、触媒前駆体P-3を得た。

【0040】

【表3】

(5)

特開平6-106064

7

8

シリカ／アルミナ（モル比）	6. 4
単位格子寸法（Å）	24. 40
アルカリ金属含有量（重量％）	0. 38

【0041】（触媒の調製）実施例1で用いた触媒前駆体P-1に代え、触媒前駆体P-3を用いた以外は、実施例1と同様にして、触媒F-6を得た。

【0042】実施例7

（触媒の調製）実施例2で用いた触媒前駆体P-1に代えて、触媒前駆体P-3を用い、電気炉中での焼成温度を600℃とした以外は、実施例2と同様にして、触媒F-7を得た。

【0043】比較例1

（触媒の調製）触媒前駆体P-1を、焼成することなく、そのまま重量％の硫酸アンモニウム水溶液5Lにてイオン交換し、引き続き蒸留水5Lにて洗浄し、乾燥器中にて110℃で乾燥し、触媒R-1を得た。この触*

* 触媒R-1の組成を表4に示す。

【0044】比較例2

（触媒の調製）比較例1で用いた触媒前駆体P-1に代えて、触媒前駆体P-2を用いた以外は、比較例1と同様にして、触媒R-2を得た。この触媒R-2の組成を表4に示す。

【0045】比較例3

（触媒の調製）比較例1で用いた触媒前駆体P-1に代えて、触媒前駆体P-3を用いた以外は、比較例1と同様にして、触媒R-3を得た。

【0046】

【表4】

	実施例	比較例	実施例		比較例
	触媒F-1	触媒R-1	触媒F-3	触媒F-4	触媒R-2
SiO ₂ (wt%)	70.82	72.61	67.04	66.94	69.32
Al ₂ O ₃ (wt%)	26.54	25.26	30.63	30.66	28.57
Na ₂ O (wt%)	0.20	0.11	0.34	0.41	0.12
SO ₄ (wt%)	0.48	0.06	0.03	0.03	0.03

【0047】表4から明らかなように、本発明で得られる触媒は、アルミニウムの溶出が抑えられた組成を有していることが分かる。

【0048】（触媒の評価例）実施例1～7および比較例1～3で得た触媒F1～7およびR1～3について、ASTM基準の固定床のマイクロ活性試験（Micro Activity Test）装置を使用して、同一原料油、同一測定条件で、接触分解特性を試験した。

【0049】試験に先立ち、各触媒を、実際の使用状態に近似させるべく、すなわち模擬平衡化させるべく、500℃にて5時間乾燥した後、各触媒上にニッケルおよびバナジウムがそれぞれ1000ppm、2000ppmとなるようにナフテン酸ニッケル、ナフテン酸バナジウムを含むシクロヘキサン溶液を吸収させ、乾燥し、5

00℃にて5時間の焼成を行い、引き続き、各触媒を、100%水蒸気雰囲気中、800℃にて、6時間処理した。

【0050】原料油は、脱塩減圧軽油を使用し、試験条件は、反応温度が500℃、反応時間が75秒、触媒／原料油比が重量比で2.3.3.0.3.8となる条件で、それぞれ行った。試験の結果を表5～表7に示す。各表の上段には、触媒／原料油比が3.0のときの転化率、製品収率、ガソリン中のオレフィン量を、下段には、生成物の選択性を比較するために、転化率55%のときの製品収率、オレフィン量をまとめた。

【0051】

【表5】

(5)

特開平6-106064

9

10

	実施例		比較例
	触媒F-1	触媒F-2	触媒R-1
転化率 (wt%)	50.3	57.8	48.2
C1~C2 (wt%)	0.8	0.9	0.8
LPG (wt%)	9.6	11.1	9.0
ガソリン (wt%)	37.4	42.8	36.0
LCO*1 (wt%)	30.0	29.7	30.0
HCO+*2 (wt%)	19.8	12.6	22.0
水素 (wt%)	0.458	0.467	0.437
コーク (wt%)	2.0	2.6	2.1
オレフィン分 (vol%)	42.86	26.21	45.75
C1~C2 (wt%)	0.9	0.8	1.1
LPG (wt%)	11.0	10.3	11.1
ガソリン (wt%)	40.0	41.3	39.1
LCO (wt%)	29.1	30.4	29.0
HCO+ (wt%)	15.9	14.7	16.0
水素 (wt%)	0.530	0.424	0.591
コーク (wt%)	2.6	2.2	2.9
オレフィン分 (vol%)	41.16	27.60	41.14

*1; Light Cycle Oilの略で、沸点範囲

約190~350℃の留分

*2; Heavy Cycle Oilの略で、沸点範囲

約350℃以上の留分

【0052】

【表6】

(7)

特開平6-106064

11

12

	実施例			比較例
	触媒F-3	触媒F-4	触媒F-5	触媒R-2
転化率 (wt%)	50.2	49.8	56.2	45.8
C1~C2 (wt%)	0.9	0.9	1.0	0.8
LPG (wt%)	9.4	9.5	10.5	8.0
ガソリン (wt%)	37.5	37.0	41.5	34.4
LCO (wt%)	31.3	30.1	30.9	31.4
HCO+ (wt%)	18.6	20.0	12.9	22.9
水素 (wt%)	0.493	0.482	0.531	0.507
コーク (wt%)	2.1	2.0	2.8	2.1
オレフィン分 (vol%)	43.11	42.85	29.74	45.76
C1~C2 (wt%)	1.0	1.1	1.0	1.3
LPG (wt%)	10.6	10.9	10.2	10.5
ガソリン (wt%)	40.1	40.1	40.9	39.2
LCO (wt%)	30.3	29.8	31.2	30.8
HCO+ (wt%)	14.8	15.0	13.7	14.3
水素 (wt%)	0.589	0.606	0.516	0.749
コーク (wt%)	2.7	2.5	2.6	3.4
オレフィン分 (vol%)	41.02	41.36	29.70	44.25

【0053】

【表7】

(8)

特開平6-106064

13

14

		実施例		比較例
		触媒F-6	触媒F-7	触媒R-3
転化率	(wt %)	50.1	59.7	46.0
C1~C2	(wt %)	0.9	0.9	0.9
LPG	(wt %)	9.1	11.5	8.0
ガソリン	(wt %)	37.5	44.2	34.6
LCO	(wt %)	30.4	29.7	30.9
HCO+	(wt %)	19.6	10.7	23.1
水素	(wt %)	0.485	0.493	0.499
コーク	(wt %)	2.2	2.7	2.1
オレフィン分	(vol %)	41.90	28.32	45.15
C1~C2	(wt %)	1.0	0.8	1.1
LPG	(wt %)	10.4	10.1	10.1
ガソリン	(wt %)	40.3	42.1	39.9
LCO	(wt %)	29.7	30.6	30.4
HCO+	(wt %)	15.4	14.4	14.7
水素	(wt %)	0.580	0.420	0.655
コーク	(wt %)	2.8	2.4	3.4
オレフィン分	(vol %)	39.59	30.53	42.57

【0054】表5~表7から明らかなように、実施例で得られた触媒を使用した場合は、比較例で得られた触媒を使用した場合に比べ、分解活性が高く、水素およびコークの生成量が少なく、かつオレフィン含有量も少ないことが分かる。この効果は、希土類金属を含有する触媒において特に顕著であることも分かる。

【0055】

【発明の効果】以上詳述したように、触媒前駆体に特定の焼成処理を施すという本発明の製造方法により得られ

る活性成分の脱離が抑制された触媒によれば、炭化水素の接触分解活性を大幅に向上させることができるばかりでなく、水素やコークの生成を効果的に抑制することができ、さらには製品ガソリン中のオレフィン分をも大幅に減少させることができ、高品質のガソリンを提供することができる。

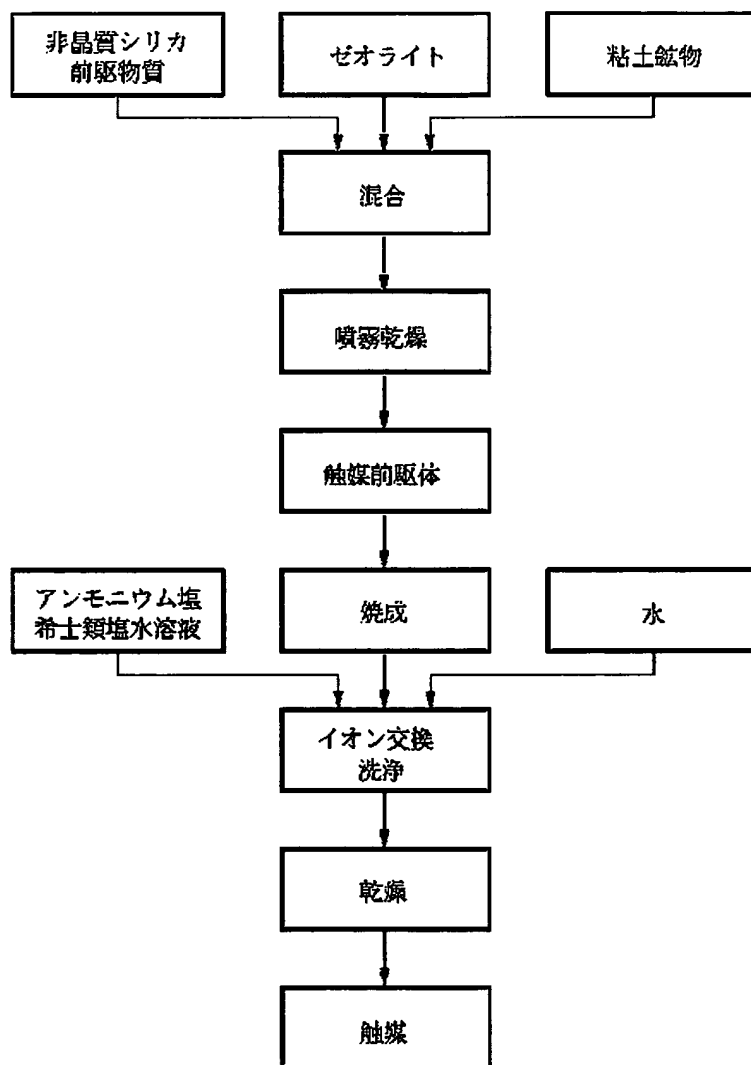
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による触媒の製造方法の概略フローを示す図である。

(9)

特開平6-106064

【図1】



* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the catalyst for catalytic cracking characterized by carrying out ion exchange treatment after mixing a zeolite, an amorphous silica precursor, and a clay mineral, obtaining an aquosity slurry, casting the aquosity slurry to a particle and calcinating this particle.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About the manufacture approach of the catalyst for catalytic cracking of a hydrocarbon oil, this invention is used for catalytic cracking of a hydrocarbon oil, and there is high activity in a detail further, and it relates to the manufacture approach of a catalyst that it excels in hydrogen and the Cork selectivity (namely, controlling generation of hydrogen or Cork effectively profit), and a gasoline with few olefin contents can be manufactured.

[0002]

[Description of the Prior Art] The role of the catalytic-cracking process in petroleum refining contacts a hydrocarbon oil for a catalyst, disassembles it, and is to manufacture a cracked gasoline with sufficient yield. As stock oil, not only the vacuum gas oil (VGO) from the former but an atmospheric-distillation residue oil and a vacuum-distillation-residue oil (henceforth a residue oil) are used as a part or all of stock oil in that case. When using such a residue oil as stock oil, in order cracking severity is bad and to make cracking severity better than a VGO independent case, the approach of making a service condition, such as raising reaction temperature, severe and the method of using a catalyst with high decomposition activity are taken.

[0003] However, by the approach of making a service condition severe, in order to receive the constraint on the design of equipment, it is limited. The catalyst which has high decomposition activity under such a situation has been required.

[0004] By the way, into the residue oil, it is contained mostly, and a part for a metal, for example, a component which serves as catalyst poison, such as nickel and vanadium, is accumulated on a catalyst during a reaction of these components, and it makes the fall of catalytic activity more unavoidable than the inside of VGO. As this said that production of a gasoline decreased, it has a bad influence on a decomposition process.

[0005] Moreover, although combustion removal is carried out in a regeneration tower, the Cork generation increases, the temperature of a regeneration tower becomes high in connection with this, and Cork generated by the reaction brings about the fall of catalytic activity, when a residue oil is processed.

[0006] The approach (improvement in metal-proof nature) of raising the resistance to a part for the metal of a catalyst as an approach of preventing such an activity fall or the approach (improvement in hydrothermal stability) of raising the stability over heat is proposed. For example, the publication attached to the catalyst using the crystalline aluminosilicate excellent in hydrothermal stability is made by the catalyst containing bayerite or an ETA alumina, and JP,4-59616,A at JP,2-277548,A.

[0007] Generally as for the catalyst for catalytic cracking of the hydrocarbon oil mentioned above, a zeolite is distributed in an inorganic oxide matrix, and this is manufactured by carrying out spray drying of the aqueous slurry of a zeolite, a clay mineral and a suitable binder, for example, a silica-alumina hydrogel, a silica sol, or alumina sol.

[0008] It is Cat.Rev.Sci. and that the ion exchange and washing are typical immediately after carrying out spray drying of the aqueous slurry and obtaining a catalyst precursor as this manufacture approach.

It is indicated by Eng., 31 (3), and 215-354 (1989). As the different manufacture approach from this, on U.S. Pat. No. 3425956 specifications There is a publication of the example which calcinates the catalyst after washing. To JP,1-266853,A An aluminum clo ROHIDO roll is used as a binder in order to manufacture a wear-resistant high catalyst. The approach of calcinating without passing through a washing process after spray drying, when the method of calcinating the catalyst complex obtained by carrying out spray drying, without washing is [a matrix] an alumina-magnesia further at JP,1-111446,A is indicated, respectively.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the stock oil containing a residue oil is cracked catalytically using the catalyst which made an oxide like an alumina contain, and the catalyst which used the alumina, the alumina-magnesia, etc. as a matrix, although improvement in activity can be aimed at, the amount of generation of hydrogen and Cork increases, and the problem of the yield of a desirable liquefied product not only moreover decreasing, but making operation of equipment difficult produces it. Furthermore, also about the quality side of a product gasoline, an olefin content increases and it is obliged to deterioration of quality.

[0010] Moreover, after spray drying, when the ion exchange and a washing process are performed immediately, an active ingredient ****s out of a catalyst and the decomposition activity desired may not be acquired.

[0011] In catalytic cracking of the hydrocarbon oil containing a hydrocarbon oil, especially a residue oil, decomposition activity is high, the amount of [in a product gasoline] olefin is few, and this invention aims at offering the manufacture approach of the catalyst for catalytic cracking which can moreover control generation of hydrogen or Cork.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The result of having inquired wholeheartedly in order that this invention persons might attain the above-mentioned purpose, The microsphere which are a zeolite, a clay mineral, and a catalyst precursor obtained by carrying out spray drying of the mixed water nature slurry which consists of an amorphous silica precursor which acts as these binders The catalyst which carried out ion exchange treatment and which calcinated before performing ion exchange treatment, and was manufactured after baking The desorption of an active ingredient is stopped, the amount of [in a gasoline] olefin is made high decomposition activity is not only to show, but to decrease in catalytic cracking of the hydrocarbon oil containing a hydrocarbon oil, especially a residue oil, and it came to complete a header and this invention for moreover controlling generation of hydrogen or Cork.

[0013] That is, after this invention mixes a zeolite, an amorphous silica precursor, and a clay mineral, obtains an aquosity slurry, casts the aquosity slurry to a particle and calcinates this particle, it makes a summary the manufacture approach of the catalyst characterized by carrying out ion exchange treatment.

[0014] The outline flow of the manufacture approach of the catalyst by this invention is shown in drawing 1 . The raw material of an amorphous silica precursor (solution), a zeolite, and a clay mineral is first mixed within a mixed container, and a uniform aquosity slurry is obtained as shown in this drawing. Subsequently, spray drying of this the mixed amorphous silica precursor / zeolite / clay mineral slurry is carried out.

[0015] By this, the above-mentioned mixed slurry becomes the minute spherical solid-state complex which consists of the zeolite and clay particle which were combined by amorphous silica. This microsphere is the so-called catalyst precursor.

[0016] This catalyst precursor is calcinated, the ion exchange of the obtained particle is carried out by the well-known approach, it washes succeedingly, and a superfluous alkali metal carried in from a raw material, the impurity of fusibility, etc. are removed. Then, a catalyst is dried.

[0017] In this invention which consists of such a flow, a silica hydrogel or a silica hydrosol etc. which a dilution water glass water solution and a sulfuric-acid water solution are made to react, and is obtained as an amorphous silica precursor, for example can use it preferably. Or the silica sol of an available commercial item can also be used easily.

[0018] Moreover, although what was compounded [the natural thing or] can be used as a zeolite and there are pen TASHIRU mold zeolites, such as faujasite mold zeolites, such as an X type zeolite, Y mold zeolite, a stabilization Y mold zeolite, and a super-stabilization Y mold zeolite, a CHABA site mold zeolite, a mordenite mold zeolite, and ZSM-5, etc. as the example, if the zeolite which has especially aluminum besides a frame is used, effectiveness will show up notably. Of course, a zeolite does not need to be H mold, and even if the ion exchange is carried out with a rare earth metal and other metals, it is not cared about at all. independent in these zeolites -- or it can mix and use. The conditions of these zeolites added to the above-mentioned amorphous silica precursor may be any of a powder condition and a slurry regime.

[0019] Furthermore, as a clay mineral, a montmorillonite, a kaolin, halloysite, a bentonite, attapulgite, a bauxite, etc. can be used. The condition of adding a clay mineral as well as a zeolite to an amorphous silica precursor may be in what kind of condition.

[0020] The mixed rate of these amorphous silica precursor / zeolite / clay mineral is catalyst desiccation criteria, and a zeolite should just make it preferably a rate at which a clay mineral enters about 20 to 60% of the weight, and amorphous silica enters into about 15 - 40% of the weight of the range preferably about ten to 50% of the weight about ten to 70% of the weight about ten to 50% of the weight about five to 60% of the weight.

[0021] If expected decomposition activity is not acquired as the amount of a zeolite is under a lower limit, but a upper limit is exceeded conversely, the amount of amorphous silica or a clay mineral will decrease too much relatively, and the following phenomena which are not desirable will arise. If the amount of the amorphous silica which is a binder decreases too much, the reinforcement of a catalyst will fall, the phenomenon which scattering of a catalyst, mixing into a generation oil, etc. do not have will arise, and operation of equipment will be made difficult. If the amount of a clay mineral decreases too much, the bulk density of a catalyst will become small and catalyst reinforcement not only falls, but it will produce too the result which is not desirable in operation of equipment.

[0022] As for the rate of the solid content in the aquosity slurry which comes to mix the three above-mentioned components, about 10 - 50 % of the weight is preferably suitable about five to 60% of the weight. If the moisture content which will be evaporated if there are too few rates of solid content, namely, it is too watery increases, and trouble **** is carried out at a spray drying process and there are too many rates of solid content, the viscosity of an aquosity slurry will become high and migration of a slurry will become difficult.

[0023] A spray dryer performs a spray drying process at the gas inlet temperature of about 200-400 degrees C, and the gas outlet temperature of about 100-200 degrees C. In a spray drying process, an aquosity slurry serves as a microsphere and the moisture content of this particle decreases to about 10 - 30% of the weight. Moreover, this microsphere has the particle diameter of about 20-150 micrometers.

[0024] A baking process is performed to this microsphere (catalyst precursor), about 300-800 degrees C, is about 450-700 degrees C preferably, and is calcinated preferably for about 30 minutes to 3 hours for about 10 minutes to 5 hours. If temperature is too low, the baking effectiveness will not show up, and even if too high, the baking effectiveness does not go up so much. If time amount is too short, the expected baking effectiveness will not be acquired, if too long, problems, such as collapse of the crystal structure of a zeolite, will arise and the expected baking effectiveness will not be acquired too.

[0025] An ion-exchange process is performed to the catalyst precursor after baking. The ion exchange is performed using the water solution of ammonium salt like an ammonium-sulfate water solution and a lanthanum nitrate water solution, or rare earth salt, and the alkali metal which remains in a catalyst precursor according to this process is reduced. When it is going to lower the amount of alkali metal to lower level, the ion exchange of a multistage story may be performed. The amount of a fusibility impurity is reduced by washing with water following on the ion exchange. The amount of alkali metal and a fusibility impurity is desirable when making it decrease to about 0.5 or less % of the weight and about 1.5% of the weight or less on catalyst desiccation criteria, respectively raises activity.

[0026] Following the ion exchange and rinsing, this catalyst precursor is dried at the temperature of about 100-200 degrees C, and a moisture content is preferably carried out to about 5 - 20% of the weight

about five to 25% of the weight.

[0027] The catalyst acquired as mentioned above is used by the usual reaction condition on the occasion of catalytic cracking of a hydrocarbon oil.

[0028] When it give the microsphere (catalyst precursor) obtain at a spray drying process as it is to an ion exchange process and the washing process which follow this process , without perform the above-mentioned baking process , the aluminum of the fusibility which be the active ingredient which exist in a catalyst precursor be elute , and the decomposition activity which this invention make the purpose be high , the amount of [in a product gasoline] olefin be few , and it become impossible in addition , to acquire the catalyst for catalytic cracking which control generation of hydrogen or Cork .

[0029]

[Example]

[The example of preparation of a catalyst]

As example 1 (preparation of a catalyst precursor) zeolite, the faujasite mold zeolite which has the physical properties of Table 1 was used. As an amorphous silica precursor, the silica sol solution of marketing of 30 % of the weight of silica concentration was used. The kaolin was used as a clay mineral.

[0030]

[Table 1]

シリカ／アルミナ（モル比）	6 . 8
単位格子寸法（Å）	2 4 . 4 5
アルカリ金属含有量（重量％）	0 . 6 0

[0031] 200.0g of water was added to 400.0g of silica sol solutions, it mixed, and the sulfuric acid was dropped further. On the other hand, 900.0g of water was added to zeolite 198.0g, it mixed, and the zeolite slurry was prepared. Kaolin 334.2g was added to the above-mentioned silica sol solution, and it mixed, and here, the above-mentioned zeolite slurry was added here and it mixed further. 367.8g of water was added to this aqueous slurry, the sulfuric acid was dropped, and it mixed for 10 minutes. At 210 degrees C, gas inlet temperature carried out spray drying of the obtained aqueous slurry on the conditions whose gas outlet temperature is 140 degrees C, and obtained the catalyst precursor P-1.

[0032] (Preparation of a catalyst) Among catalyst precursors P-1, after calcinating 100g at 500 degrees C in an electric furnace for 2 hours, the ion exchange was carried out by 5L (it is hereafter described as "L") of 5% of the weight of ammonium-sulfate water solutions, and it washed in distilled water 5L succeedingly, it dried at 110 degrees C in the oven, and catalyst F-1 was obtained. The presentation of this catalyst F-1 is shown in Table 4.

[0033] After repeating twice the ion exchange operation of it being immersed for 30 minutes and filtering it at 80 degrees C in lanthanum nitrate water-solution 1L of a decinormal among the catalyst precursors P-1 obtained in the example 2 (preparation of a catalyst) example 1 after calcinating 100g at 500 degrees C in an electric furnace for 2 hours, distilled water of 5L washed, it dried at 110 degrees C in the oven, and the catalyst F-2 was acquired.

[0034] It replaced with the zeolite used in the example 3 (preparation of a catalyst precursor) example 1, and the catalyst precursor P-2 was obtained like the example 1 except having used the zeolite which has the physical properties of Table 2.

[0035]

[Table 2]

シリカ／アルミナ（モル比）	6. 3
単位格子寸法（Å）	2 4. 3 9
アルカリ金属含有量（重量％）	0. 3 8

[0036] (Preparation of a catalyst) It replaced with the catalyst precursor P-1 of an example 1, and the catalyst F-3 was acquired like the example 1 except having used the catalyst precursor P-2. The presentation of this catalyst F-3 is shown in Table 4.

[0037] It replaced with the catalyst precursor P-1 of example 4 (preparation of a catalyst) example 1, and the catalyst F-4 was acquired like the example 1 using the catalyst precursor P-2 except having made burning temperature in the inside of an electric furnace into 600 degrees C. The presentation of this catalyst F-4 is shown in Table 4.

[0038] It replaced with the catalyst precursor P-1 used in the example 5 (preparation of a catalyst) example 2, and the catalyst F-5 was acquired like the example 2 except having used the catalyst precursor P-2.

[0039] It replaced with the zeolite used in the example 6 (preparation of a catalyst precursor) example 1, and the catalyst precursor P-3 was obtained like the example 1 except having used the zeolite which has the physical properties of Table 3.

[0040]

[Table 3]

シリカ／アルミナ（モル比）	6. 4
単位格子寸法（Å）	2 4. 4 0
アルカリ金属含有量（重量％）	0. 3 8

[0041] (Preparation of a catalyst) It replaced with the catalyst precursor P-1 used in the example 1, and the catalyst F-6 was acquired like the example 1 except having used the catalyst precursor P-3.

[0042] It replaced with the catalyst precursor P-1 used in the example 7 (preparation of a catalyst) example 2, and the catalyst F-7 was acquired like the example 2 using the catalyst precursor P-3 except having made burning temperature in the inside of an electric furnace into 600 degrees C.

[0043] Without calcinating example of comparison 1 (preparation of a catalyst) catalyst precursor P-1, the ion exchange was carried out as it was in ammonium-sulfate [5% of the weight of] water-solution 5L, and it washed in distilled water 5L succeedingly, and dried at 110 degrees C in the oven, and the catalyst R-1 was acquired. The presentation of this catalyst R-1 is shown in Table 4.

[0044] It replaced with the catalyst precursor P-1 used in the example 1 of example of comparison 2 (preparation of catalyst) comparison, and the catalyst R-2 was acquired like the example 1 of a comparison except having used the catalyst precursor P-2. The presentation of this catalyst R-2 is shown in Table 4.

[0045] It replaced with the catalyst precursor P-1 used in the example 1 of example of comparison 3 (preparation of catalyst) comparison, and the catalyst R-3 was acquired like the example 1 of a comparison except having used the catalyst precursor P-3.

[0046]

[Table 4]

	実施例	比較例	実施例		比較例
	触媒F-1	触媒R-1	触媒F-3	触媒F-4	触媒R-2
SiO ₂ (wt%)	70.82	72.61	67.04	66.94	69.32
Al ₂ O ₃ (wt%)	26.54	25.26	30.63	30.66	28.57
Na ₂ O (wt%)	0.20	0.11	0.34	0.41	0.12
SO ₄ (wt%)	0.48	0.06	0.03	0.03	0.03

[0047] It turns out that the catalyst acquired by this invention has the presentation by which the elution of aluminum was stopped so that clearly from Table 4.

[0048] [Example of evaluation of a catalyst] About catalyst F1-7 obtained in examples 1-7 and the examples 1-3 of a comparison, and R1-3, the micro activity trial (Micro ActivityTest) equipment of the fixed bed of ASTM criteria was used, and the catalytic-cracking property was examined by the same stock oil and the same Measuring condition.

[0049] In order to make each catalyst approximate to an actual busy condition and to carry out simulation equilibration in advance of a trial After drying at 500 degrees C for 5 hours, nickel and vanadium on each catalyst, respectively 1000 ppm, The cyclohexane solution containing naphthenic-acid nickel and naphthenic-acid vanadium was made to absorb so that it may be set to 2000 ppm, it dried, baking of 5 hours was performed at 500 degrees C, and each catalyst was succeedingly processed at 800 degrees C among 100% steam ambient atmosphere for 6 hours.

[0050] The desulfurization vacuum gas oil was used for stock oil, and a catalyst / stock oil ratios are the conditions from which reaction temperature sets it 500 degrees C by the weight ratio, and reaction time is set to 2.3, 3.0, and 3.8 for 75 seconds, and performed the test condition, respectively. The result of a trial is shown in Table 5 - 7. In order to measure an invert ratio in case a catalyst / stock oil ratio is 3.0, product yield, and the amount of olefins in a gasoline with the lower berth for the selectivity of a product, the product yield at the time of 55% of invert ratios and the amount of olefins were summarized in the upper case of each table.

[0051]

[Table 5]

		実施例		比較例
		触媒F-1	触媒F-2	触媒R-1
転化率	(w t %)	50.3	57.8	48.2
C1~C2	(w t %)	0.8	0.9	0.8
LPG	(w t %)	9.6	11.1	9.0
ガソリン	(w t %)	37.4	42.8	36.0
LCO*1	(w t %)	30.0	29.7	30.0
HCO+*2	(w t %)	19.8	12.6	22.0
水素	(w t %)	0.458	0.467	0.437
コーク	(w t %)	2.0	2.6	2.1
オレフィン分 (v o l %)		42.86	26.21	45.75
C1~C2	(w t %)	0.9	0.8	1.1
LPG	(w t %)	11.0	10.3	11.1
ガソリン	(w t %)	40.0	41.3	39.1
LCO	(w t %)	29.1	30.4	29.0
HCO+	(w t %)	15.9	14.7	16.0
水素	(w t %)	0.530	0.424	0.591
コーク	(w t %)	2.6	2.2	2.9
オレフィン分 (v o l %)		41.16	27.60	41.14

*1; Light Cycle Oilの略で、沸点範囲

約190~350℃の留分

*2; Heavy Cycle Oilの略で、沸点範囲

約350℃以上の留分

[0052]

[Table 6]

	実施例			比較例
	触媒F-3	触媒F-4	触媒F-5	触媒R-2
転化率 (wt%)	50.2	49.8	56.2	45.8
C1~C2 (wt%)	0.9	0.9	1.0	0.8
LPG (wt%)	9.4	9.5	10.5	8.0
ガソリン (wt%)	37.5	37.0	41.5	34.4
LCO (wt%)	31.3	30.1	30.9	31.4
HCO+ (wt%)	18.6	20.0	12.9	22.9
水素 (wt%)	0.493	0.482	0.531	0.507
コーク (wt%)	2.1	2.0	2.8	2.1
オレフィン分 (vol%)	43.11	42.85	29.74	45.76
C1~C2 (wt%)	1.0	1.1	1.0	1.3
LPG (wt%)	10.6	10.9	10.2	10.5
ガソリン (wt%)	40.1	40.1	40.9	39.2
LCO (wt%)	30.3	29.8	31.2	30.8
HCO+ (wt%)	14.8	15.0	13.7	14.3
水素 (wt%)	0.589	0.605	0.515	0.749
コーク (wt%)	2.7	2.5	2.6	3.4
オレフィン分 (vol%)	41.02	41.36	29.70	44.25

[0053]

[Table 7]

		実施例		比較例
		触媒F-6	触媒F-7	触媒R-3
転化率	(w t %)	50.1	59.7	46.0
C1~C2	(w t %)	0.9	0.9	0.9
LPG	(w t %)	9.1	11.5	8.0
ガソリン	(w t %)	37.5	44.2	34.6
LCO	(w t %)	30.4	29.7	30.9
HCO+	(w t %)	19.6	10.7	23.1
水素	(w t %)	0.485	0.493	0.499
コーク	(w t %)	2.2	2.7	2.1
オレフィン分	(v o l %)	41.90	28.32	45.15
C1~C2	(w t %)	1.0	0.8	1.1
LPG	(w t %)	10.4	10.1	10.1
ガソリン	(w t %)	40.3	42.1	39.9
LCO	(w t %)	29.7	30.6	30.4
HCO+	(w t %)	15.4	14.4	14.7
水素	(w t %)	0.580	0.420	0.655
コーク	(w t %)	2.8	2.4	3.4
オレフィン分	(v o l %)	39.59	30.53	42.57

[0054] When the catalyst acquired in the example is used so that clearly from Table 5 - 7, it turns out that decomposition activity is high, and there are few hydrogen and amounts of generation of Cork compared with the case where the catalyst acquired in the example of a comparison is used, and there are also few olefin contents. Especially in the catalyst containing a rare earth metal, it also turns out that this effectiveness is remarkable.

[0055]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to the catalyst by which the desorption of the active ingredient obtained by the manufacture approach of this invention of performing specific baking processing to a catalyst precursor was controlled, generation of hydrogen or Cork can be controlled effectively, and it can also make the amount of [in a product gasoline] olefin able to decrease sharply further, and it not only can raise the catalytic-cracking activity of a hydrocarbon oil sharply, but can offer the gasoline of high quality.

[Translation done.]